

JP 10-92467 A

published on Apr. 10, 1998

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-92467

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) IntCl⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

A

Z

4/58

4/58

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平8-245959

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月18日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 高見 則雄

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72) 発明者 大崎 隆久

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

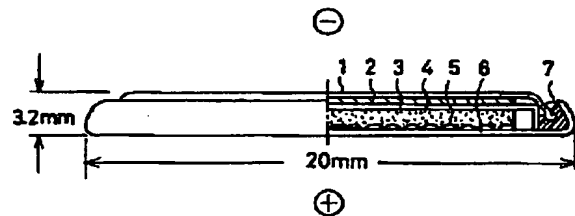
(74) 代理人 弁理士 外川 英明

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、安全性が高く、しかも長寿命、大容量であり電池電圧も高い非水電解液二次電池を提供することにある。

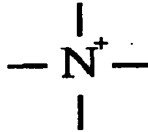
【解決手段】常温溶融塩を使用した非水電解液二次電池において、負極活物質がリチウムイオンを吸蔵放出する周期律表の1B族、2B、3B族、4B族、5B族、又は8族の元素から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物、硫化物、又は窒化物を備えていることを特徴とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と；負極と；リチウム塩と、
【化1】



で表される骨格を有する有機物カチオンを有する常温溶融塩からなる電解液とを備えた非水電解液二次電池において、負極活物質がリチウムイオンを吸蔵放出する周期律表の1B族、2B族、3B族、4B族、5B族、又は8族の元素から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物、硫化物、又は窒化物であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、常温溶融塩を電解液に備えた非水電解液二次電池に関する。

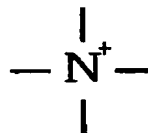
【0002】

【従来の技術】近年、負極活物質としてリチウム、ナトリウム、アルミニウムなどの軽金属を用いた非水電解液電池は高エネルギー密度電池として注目されており、正極活物質に二酸化マンガン (MnO_2)、フッ化炭素 [$(CF)_x$]、塩化チオニル ($SOCl_2$) 等を用いた一次電池はすでに電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。

【0003】さらに近年各種電子機器の小型、軽量化に伴いそれらの電源として高エネルギー密度の二次電池に対する要求が高まり、軽金属を負極活物質とする非水電解液二次電池の開発が活発に行われている。そのうち、正極にリチウム金属酸化物、負極にリチウム金属やリチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を用い、電解液としてリチウム塩と

【0004】

【化2】



で表される骨格を有する有機物カチオンを含有する常温溶融塩を用いた非水電解液二次電池は有機溶媒の如く可燃性の物質を電解液の主成分としないため安全性に優れた二次電池として例えば特開平4-349365号公報等に開示されている。

【0005】しかしながら、この非水電解液二次電池においては、充放電サイクルを繰り返すことにより負極活物質が還元分解される現象が生じるためサイクル寿命が短く、容量特性にも劣るという問題点がある。

2

【0006】また、負極活物質に WO_3 、 MoO_3 、 TiS_2 等を用い電解液に上記常温溶融塩を用いた非水電解液二次電池も提案されているが、この二次電池においても負極容量が小さく、かつ電池電圧が低いという問題点がある。

【0007】

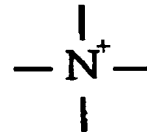
【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の問題点に鑑みてなされたものであり、安全性が高く、しかも長寿命、大容量であり電池電圧も高い非水電解液二次電池を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極と；負極と；リチウム塩と、

【0009】

【化3】



20

で表される骨格を有する有機物カチオンを有する常温溶融塩からなる電解液とを備えた非水電解液二次電池において、負極活物質がリチウムイオンを吸蔵放出する、周期律表の1B族、2B族、3B族、4B族、5B族、又は8族の元素から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物、硫化物、又は窒化物であることを特徴とする非水電解液二次電池である。

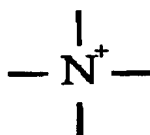
【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、正極活物質としては例えばリチウムコバルト酸化物 (Li_xCoO_y)、リチウム鉄酸化物 (Li_xFeO_y)、リチウムニッケル酸化物 (Li_xNiO_y)、リチウムニッケルコバルト酸化物 ($Li_xNi_yCo_{1-y}O_z$, ($0 < y < 1$))、リチウムマンガン酸化物 (Li_xMnO_z) 等のリチウム金属酸化物、マンガン酸化物 (MnO_2)、五酸化バナジウム (V_2O_5)、クロム酸化物 (CrO_3 、 CrO_2)、三酸化モリブデン (MoO_3)、二酸化チタン (TiO_2) 等の金属酸化物を用いることができ、これにより高電圧、高容量の非水電解液二次電池が得られる。特に高電圧を得る点から Li_xCoO_y 、 Li_xNiO_y 、 Li_xFeO_y 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_z$ ($0 < y < 1$) を用いることが望ましい。また、上記化合物において x の範囲は充放電反応の可逆性を高める観点から $0 \leq x \leq 2$ 、好ましくは $0 < x < 1$ 、1 とすることが好ましい。

【0011】なお、正極には正極活物質の他に導電剤、バインダーなどの成分を含有していても良い。本発明において、非水電解液である常温溶融塩は、リチウム塩と、

50 【0012】

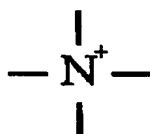
【化4】



で表される骨格を有する有機物カチオンを含有するものである。常温熔融塩は、リチウム塩と、

【0013】

【化5】



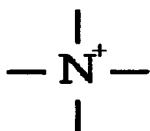
で表される骨格を有する有機物カチオンを生じる化合物を混合して得ることができ、これは常温で液状の不燃性のイオン性融体である。このため高温環境下においても非常に安定で燃焼せず、またガス発生による内圧上昇も小さい。このため安全性と高温貯蔵下の熱安定性が非常に高い。

【0014】リチウム塩は、リチウムイオンとアニオンの形で熔融塩中に存在し、充放電反応に寄与する。リチウム塩としては、例えば $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI また $LiAlCl_4$ 、 $LiAlBr_4$ 、 $LiAl_2Cl_7$ 、などから選ばれる少なくとも一種が好ましく用いられる。

【0015】常温熔融塩中では、これらはリチウムイオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AF_6^- 、 ClO_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $AlCl_4^-$ 、 $AlBr_4^-$ 、あるいは $Al_2Cl_7^-$ のアニオンの形で存在する。また、

【0016】

【化6】



で表される骨格を有する有機物カチオンとしては、ジアルキルイミダゾリウムイオン(DI^+)やトリアルキルイミダゾリウムイオン(TI^+)等のイミダゾリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン(TA^+)、アルキルピリジニウムイオン(AP^+)の少なくとも一種が挙げられる。

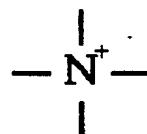
【0017】前記ジアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオン(MEI^+)、トリアルキルイミダゾリウムイオンのなかでは、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウ

4

ムイオン($DMP I^+$)、前記テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、ジメチルエチルメトキシアンモニウムイオン($DMEMA^+$)、アルキルピリジニウムイオンとしては、1-ブチルピリジニウムイオン(BP^+)がそれぞれ望ましい。これらの

【0018】

【化7】



10

で表される骨格を有する有機物カチオンを生じる化合物としては、ジアルキルイミダゾリウムハライドあるいはトリアルキルイミダゾリウムハライド等のイミダゾリウムハライドやテトラアルキルアンモニウムハライド、又はアルキルピリジニウムハライド等の有機系ハロゲン化合物等が挙げられる。ジアルキルイミダゾリウムハライドとしては1-メチル-3-エチルイミダゾリウムハライド、トリアルキルイミダゾリウムハライドとしては1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムハライド、テトラアルキルアンモニウムハライドとしてはジメチルエチルメトキシアンモニウムハライド等、アルキルピリジニウムハライドとしては、1-ブチルピリジニウムハライドが実用的である。

【0019】これらの有機系ハロゲン化物を用いることにより融点が低下し、また電気化学的安定性の向上(分解電圧が4.5~5V)により高電圧作動が可能となる。最も好ましい常温熔融塩の成分は、リチウムイオン、 BF_4^- 、1-メチル3-エチルイミダゾリウムイオン(MEI^+)からなるものである。これにより電気化学的安定性が向上し、高電圧を有する二次電池を実現することができる。

【0020】なお、常温熔融塩中にリチウムイオンは1~20mol%含有されるよう各成分が配合されることが望ましい。リチウムイオンの含有量が少なすぎると過電圧が大きくなり充放電効率が低下する。一方リチウムイオンの含有量が多すぎると常温熔融塩の経時安定性が得られなくなる恐れがある。

40 【0021】上記常温熔融塩中には上記した成分の他に塩化チオニル等の成分を10mM~50mM程度含有していても良い。本発明において、負極活物質はリチウムイオンを吸蔵放出する周期表1B、2B、3B、4B、5B、8族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素の酸化物、硫化物、又は窒化物を備えた負極を用いる。

【0022】リチウムイオンを吸蔵放出する周期表1B、2B、3B、4B、5B、8族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素の酸化物としては例えばスズ珪素酸化物($SnSiO_3$)、 α 型三酸化第二鉄(Fe_2O_3)、リチウムスズ珪素酸化物($LiSnSiO_3$)、

50

リチウム酸化ビスマス (Li_xBiO_x)、リチウム酸化亜鉛 (Li_xZnO_x) 等が挙げられる。

【0023】リチウムイオンを吸蔵放出する周期表1B、2B、3B、4B、5B、8族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素の硫化物としては例えばリチウム硫化鉄 (Li_xFeS_x 、 $(0 \leq x \leq 3)$)、リチウム硫化銅 (Li_xCuS ($0 \leq x \leq 3$)) 等が挙げられる。

【0024】リチウムイオンを吸蔵放出する周期表1B、2B、3B、4B、5B、8族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素の窒化物としては例えばリチウム含有遷移金属窒化物が挙げられ、具体的には $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$, $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 0.5$) やリチウム鉄窒化物 (Li_xFeN_y) 等が挙げられる。

【0025】特に、非晶質リチウムスズケイ素酸化物 (LiSnSiO_x)、リチウムコバルト酸化物 ($\text{Li}_x\text{Co}_y\text{N}$, $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 0.5$)、リチウムニッケル窒化物 ($\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{N}$, $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 0.5$)、リチウム銅窒化物 ($\text{Li}_x\text{Cu}_y\text{N}$, $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 0.5$) が望ましい。

【0026】本発明に係る負極活物質を使用した場合、負極には導電剤を配合していることが望ましい。導電剤としてはリチウムイオンを吸蔵放出する炭素材を配合して用いることが望ましい。配合量としては、負極全体の5~30重量%であることが望ましい。少なすぎると負極の導電性が低下する。また、多すぎると電池のサイクル寿命が低下する。

【0027】前記炭素材としては例えば黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素等が挙げられる。なかでもメソフェーズピッチ系炭素繊維は炭素材の中でも比較的化学的安定性が高く、これを負極に配合することにより、負極抵抗を減少させると共に負極材の分解反応が抑制でき、負極容量が増大する。

【0028】また、負極にはバインダーなどの成分を含めても良い。本発明の非水電解液二次電池においては、正極と負極の間に挟持され電解質を保持するセパレータとしてはポリエチレン多孔質フィルムやポリプロピレン多孔質フィルムを用いることが望ましい。

【0029】本発明によれば、電解液に不燃性の常温熔融塩を用いているため安全性が高くすることができる。さらに、負極の化学的安定性がきわめて高いため、従来の、負極活物質にリチウム金属、リチウムイオンを吸蔵放出するリチウム金属やリチウム合金、炭素質物を用い、常温熔融塩を非水電解液に用いた電池に比べて、負極が電気化学的に還元される現象が生じにくいいため、容量が高く、またサイクル寿命の長い電池を得ることができる。さらに本発明の電池は高温保存特性にも優れている。

【0030】また、従来の負極活物質に WO_3 、 MoO_3

、 TiS_2 等を用い、常温熔融塩を非水電解液に用いた電池に比べて負極容量が大きく、また電池電圧も高い電池を得ることができる。

【0031】

【実施例】以下に例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り本発明は以下に記載する実施例に限定されるものではない。

(実施例1) 正極活物質としてリチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) を用い、これに導電材として正極全体に対し8重量%の割合となるように黒鉛粉末、バインダーとして正極全体に対し5重量%の割合となるようにPVDFをそれぞれ配合して得た合剤を圧縮成形した。得られたペレットを正極材料とした。

【0032】非水電解液として、リチウム塩である LiBF_4 と、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボロ酸塩 ($\text{MEI} \cdot \text{BF}_4$) を混合して常温熔融塩を得た。この常温熔融塩においては Li^+ と BF_4^- と1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオン (MEI^+) のモル比が10:50:40となるよう各成分が配合されている。

【0033】また負極活物質として非晶質のスズ珪素酸化物 (SnSiO_x) を用い、これに導電材として負極全体に対し15重量%の割合となるよう黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維粉末、バインダーとして負極全体の負極全体に対し6重量%の割合となるようポリフッ化ビニリデン (PVDF) をそれぞれ配合して得た合剤を圧縮成形した。それにより得られたペレットを負極材料とした。

【0034】上記の正極材料、非水電解液、負極材料を用い図1に示す如きのコイン型の非水二次電池を作成した。図1において負極ペレット2が負極封口板1とセパレータ3の間に封入され、集電体5を有する正極ケース6とセパレータ3間に、正極ペレット4が封入されており、そして負極封口板1の外縁と正極ケース6の外縁の間にはガスケット7が設けられている。セパレータ3としてはポリエチレン製の多孔質膜を用い、非水電解液が含浸されている。

【0035】(実施例2) 非水電解液として、リチウム塩である LiBF_4 と、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムテトラフルオロボロ酸塩 ($\text{DMPi} \cdot \text{BF}_4$) を混合して常温熔融塩を得た。この常温熔融塩においては Li^+ と BF_4^- と1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン (DMPi^+) のモル比が10:50:40となるよう各成分が配合されている。非水電解液として以上のものを用いた以外は実施例1と同様にしてコイン型非水電解液二次電池を作成した。

【0036】(実施例3) 非水電解液として、リチウム塩である LiBF_4 と、ジメチルエチルメトキシアンモニウムテトラフルオロボロ酸塩 ($\text{DMEMA} \cdot \text{BF}_4$)

を混合して常温溶融塩を得た。この常温溶融塩においては Li^+ と BF_4^- とジメチルエチルメトキシアンモニウムクロライド(DMEMA $^+$)のモル比が10:50:40)となるよう各成分が配合されている。非水電解液として以上のものを用いた以外は実施例1と同様にしてコイン型非水電解液二次電池を作成した。

【0037】(実施例4)負極活物質としてリチウムコバルト窒化物($\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.9}\text{N}$)を用いる以外、実施例1と同様のコイン型非水電解液二次電池を作成した。

【0038】(実施例5)負極活物質としてリチウムニッケル窒化物($\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.9}\text{N}$)を用いる以外、実施例1と同様のコイン型非水電解液二次電池を作成した。

【0039】(実施例6)負極活物質としてリチウム銅窒化物($\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.9}\text{N}$)を用いる以外、実施例1と同様のコイン型非水電解液二次電池を作成した。

【0040】(実施例7)負極活物質としてリチウム三酸化第二鉄($\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$)を用いる以外、実施例1と同様のコイン型非水電解液二次電池を作成した。 *20

*【0041】(比較例1)非水電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比1:1)に LiPF_6 を1mol/l溶解したものを用いた以外実施例1と同様の非水電解液を組み立てた。

【0042】(比較例2)負極活物質としてリチウムアルミニウム合金を用いた以外、実施例1と同様の非水電解液二次電池を組み立てた。

【0043】(比較例3)負極活物質として酸化タングステン(WO_3)を用いた以外、実施例1と同様の非水電解液二次電池を組み立てた。

【0044】本実施例1~7及び比較例1~3のボタン型非水二次電池について、2mA/cm²の定電流密度にて4.0V~2.5Vの範囲にて充放電サイクル試験を行った。試験は全て充電から始めた。その際の放電容量、サイクル寿命(容量が初期容量の80%以下となったサイクル数)を表1に示す。また各電池を初充電後120℃で10日間保存し、液漏れ状態と残存容量を調べた。その結果を表1に併記する。

【0045】

【表1】

	放電容量 (mAh)	サイクル寿命	120℃貯電後 容量維持率(%)
実施例1	21	800	82
実施例2	18	600	80
実施例3	19	500	80
実施例4	22	800	85
実施例5	18	600	80
実施例6	20	800	80
実施例7	30	500	75
比較例1	15	400	30
比較例2	16	200	40
比較例3	15	250	30

【0046】表1に示すように、実施例の非水電解液二次電池は、容量特性、サイクル寿命特性に優れる。また高温貯蔵特性にも優れる。さらに可燃性の有機溶媒を使用しないため安全性に優れる。

【0047】

【発明の効果】以上述べた如く、本発明の非水電解液二次電池は安全性が高く、しかも長寿命、大容量であり電池電圧も高く、工業的価値は大なるものがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したコイン型電池の断面図

【符号の説明】

- 1…負極封口板
- 2…負極合剤ペレット
- 3…セパレータ
- 4…正極合剤ペレット
- 5…集電体
- 6…正極ケース
- 7…ガスケット

(6)

特開平10-92467

【図1】

